

L16 ANSWER 1 OF 3 CAPLUS COPYRIGHT 2003 ACS

AN 1993:628148 CAPLUS

DN 119:228148

TI Abrasion- and scratch-resistant acrylic siloxane coatings and resin moldings therewith

IN Fukushima, Hiroshi; Tamura, Misao; Kawaguchi, Takashi; Takemoto, Osamu

PA Mitsubishi Rayon Co, Japan

SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 10 pp.

CODEN: JKXXAF

DT Patent

LA Japanese

IC ICM C09D183-07

ICS C08F002-44; C08F299-08; C08J007-04; C09D133-08; C09D143-04;  
C09D163-00; C09D183-06; G02B001-10

CC 42-10 (Coatings, Inks, and Related Products)

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 05093170	A2	19930416	JP 1991-255492	19911002 <--
	JP 3197918	B2	20010813		
PRAI	JP 1991-255492		19911002		

AB The title coatings contain 5-80% colloidal SiO<sub>2</sub> of primary diam. of 1-200 .mu.m, 5-80% hydroxyzates from vinyl- or (meth)acryl-contg.

hydrocarbyloxysilanes and/or glycidoxyhydrocarbyl-contg.

hydrocarbyloxysilanes and 1-30% acrylic polymers having OH value 10-300 mg KOH/g and contg. 10-90% C1-8 alkyl (meth)acrylates. An Acrypet VH 001

molding was sprayed with a compn. contg. an initiator, SiO<sub>2</sub>, A 174

hydrolyzate and Bu acrylate Bu methacrylate-2-ethylhexyl

methacrylate-2-hydroxyethyl methacrylate-methacrylic acid-Me methacrylate

copolymer and irradiated with UV light to form a surface with good

abrasion, scratch and weather resistance, transparency and adhesion.

ST acrylic graft siloxane coating molding; abrasion resistance acrylic siloxane coating; scratch resistance acrylic siloxane coating; weather resistance acrylic siloxane coating; transparency hard acrylic siloxane coating

IT Polycarbonates, uses

RL: USES (Uses)

(moldings, hard and transparent coatings for, acrylic graft siloxanes as)

IT Coating materials

(abrasion- and scratch- and weather-resistant, acrylic graft siloxanes, for resin moldings)

IT Siloxanes and Silicones, preparation

RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)

(acrylic, graft, coatings, silica-contg. transparent, abrasion-, scratch- and weather-resistant)

IT 7631-86-9, Silica, uses

RL: USES (Uses)

(acrylic graft siloxane coatings contg., hard, transparent, for resin moldings)

IT 79-41-4D, polymers with (meth)acrylate esters and/or styrene and hydroxy-contg. methacrylate and acrylic or vinyl- or glycidyl-siloxanes, graft 80-62-6D, polymers with (meth)acrylate esters and/or styrene and hydroxy-contg. methacrylate and acrylic or vinyl- or glycidyl-siloxanes, graft 97-88-1D, polymers with (meth)acrylate esters and/or styrene and hydroxy-contg. methacrylate and acrylic or vinyl- or glycidyl-siloxanes, graft 100-42-5D, polymers with (meth)acrylate esters and/or styrene and hydroxy-contg. methacrylate and acrylic or vinyl- or glycidyl-siloxanes, graft 141-32-2D, polymers with (meth)acrylate esters and/or styrene and hydroxy-contg. methacrylate and acrylic or vinyl- or glycidyl-siloxanes,

graft 688-84-6D, 2-Ethylhexyl methacrylate, polymers with (meth)acrylate esters and/or styrene and hydroxy-contg. methacrylate and acrylic or vinyl- or glycidyl-siloxanes, graft 868-77-9D, polymers with (meth)acrylate esters and/or siloxanes, graft

RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)  
(coatings, silica-contg., transparent, abrasion-, scratch- and weather-resistant)

IT 2530-83-8, A 187 2530-85-0 2768-02-7, A 171  
RL: RCT (Reactant); RACT (Reactant or reagent)  
(hydrolytic polymn. of, graft polymers with OH-contg. acrylic polymers, for hard coatings)

IT 25188-97-0, Acrypet VH 001  
RL: USES (Uses)  
(moldings, hard and transparent coatings for, acrylic graft siloxanes as)

RN 7631-86-9  
RN 79-41-4D  
RN 80-62-6D  
RN 97-88-1D  
RN 100-42-5D  
RN 141-32-2D  
RN 688-84-6D  
RN 868-77-9D  
RN 2530-83-8  
RN 2530-85-0  
RN 2768-02-7  
RN 25188-97-0

L16 ANSWER 2 OF 3 WPIDS (C) 2003 THOMSON DERWENT  
AN 1993-162242 [20] .WPIDS  
DNN N1993-124438 DNC C1993-071792  
TI Coating compsn. used for surface reforming of synthetic resin mouldings - consists of colloidal silica, condensn. reaction prod. of siloxane monomer and epoxy -siloxane monomer, and acrylic resin contg. alkyl-ester of (meth)acrylic acid.  
DC A14 A82 G02 P81  
PA (MITR) MITSUBISHI RAYON CO LTD  
CYC 1  
PI JP 05093170 A 19930416 (199320)\* 10p C09D183-07 <--  
JP 3197918 B2 20010813 (200148) 10p C09D143-04  
ADT JP 05093170 A JP 1991-255492 19911002; JP 3197918 B2 JP 1991-255492 19911002  
FDT JP 3197918 B2 Previous Publ. JP 05093170  
PRAI JP 1991-255492 19911002  
IC ICM C09D143-04; C09D183-07  
ICS C08F002-44; C08F299-08; C08J007-04; C09D133-08; C09D163-00; C09D183-06; G02B001-10  
AB JP 05093170 A UPAB: 19931116  
The coating compsn. consists of (a) 5 - 80 wt.% colloidal silica contg. silica particles of primary particle size: 1 - 200 microns/g (b) 5 - 80 wt.% hydrolysis, condensn. reaction product of one or more of monomers of formula (I) and formula (II); and (c) 1 - 30 wt.% acrylic copolymer (OH value: 10 - 300 mg KOH/g) contg. 10 - 90 wt.% structural unit derived from 1 - 8C alkyl ester of acrylic acid and/or methacrylic acid. In formulae, X is CH<sub>2</sub>=CH-COO-, CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)-COO-, or CH<sub>2</sub>=CH-; R<sub>1</sub> is single bond or opt. substd. divalent hydrocarbon; R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> are monovalent hydrocarbon; a is 1 - 3; b is 0 - 2; a + b is 1 - 3; R<sub>4</sub> is 2 - 8C divalent hydrocarbon; R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> are monovalent hydrocarbon; c is 1 - 3; d is 0 - 2; c + d is 1 - 3.  
To reform the surface of synthetic resin mouldings, a compsn. comprising 0.1 - 5 wt.% UV-sensitive photo-initiator added to the claimed coating composition is applied to the moulding surface and the coating is irradiated with UV to form a crosslinking- cured coating on the moulding

surface.

USE/ADVANTAGE - Used for coating the parts related to motor cars, in particular, headlight-lens covers, tail lamps or side lamps, etc. requiring durability and weather resistance. The wear resistant synthetic resin moulding produced by the use of the coating compsn. has good wear resistance, scratch resistance and adherence of the coating to the base material.

ng

Dwg.0/0

Dwg.0/0

FS CPI GMPI

FA AB; GI

MC CPI: A04-A; A04-A03; A04-B09; A04-F04; A04-F06E7; A08-R06A; A12-B01E; A12-T04; G02-A02C; G02-A02C4

L16 ANSWER 3 OF 3 JAPIO COPYRIGHT 2003 JPO

AN 1993-093170 JAPIO

TI COATING COMPOSITION AND SURFACE MODIFICATION OF SYNTHETIC RESIN MOLDING

IN FUKUSHIMA HIROSHI; TAMURA MISAO; KAWAGUCHI TAKASHI; TAKEMOTO OSAMU

PA MITSUBISHI RAYON CO LTD

PI JP 05093170 A 19930416 Heisei

AI JP 1991-255492 (JP03255492 Heisei) 19911002

PRAI JP 1991-255492 19911002

SO PATENT ABSTRACTS OF JAPAN (CD-ROM), Unexamined Applications, Vol. 1993

IC ICM C09D183-07

ICS C08F002-44; C08F002-44; C08F299-08; C08J007-04; C09D133-08;

C09D143-04; C09D163-00; C09D183-06; G02B001-10

AB PURPOSE: To obtain the title composition which can form a cured film excellent in abrasion resistance, mar resistance and adhesion to substrate by mixing colloidal silica with a product of hydrolysis and polycondensation of a silane compound containing a specified group, a specified acrylic copolymer and an ultraviolet-sensitive initiator. CONSTITUTION: The title composition is obtained by mixing 5-80wt.% colloidal silica comprising silica particles of a primary particle diameter of 1-200m $\mu$ ; with 5-80wt.% product of hydrolysis and polycondensation of at least one monomer selected between a monomer of formula I [wherein X is a group of formula II, III or IV; R<SP>1</SP> is a single bond or a (substituted) bivalent hydrocarbon group; R<SP>2</SP> and R<SP>3</SP> are each a monovalent hydrocarbon group; a is 1-3; b is 0-2; and a+b=1-3] and a monomer of formula V (wherein R<SP>4</SP> is a 2-8C bivalent hydrocarbon group; R<SP>5</SP> and R<SP>6</SP> are each a monovalent hydrocarbon group; c is 1-3; d is 0-2; and c+d=1-3) and 1-30wt.% acrylic copolymer having a hydroxyl value of 10-300mgKOH/g and comprising 10-90wt.% structural units derived from a 1-8C alkyl (meth)acrylate.

COPYRIGHT: (C)1993, JPO&Japio

=>

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-93170

(43) 公開日 平成5年(1993)4月16日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 183/07	PMT	8319-4 J		
C 0 8 F 2/44	MCQ	7442-4 J		
	MCS	7442-4 J		
299/08	MRY	7442-4 J		
C 0 8 J 7/04		7258-4 F		

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平3-255492	(71) 出願人	000006035 三菱レイヨン株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番19号
(22) 出願日	平成3年(1991)10月2日	(72) 発明者	福島 洋 愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目1番60号 三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内
		(72) 発明者	田村 操 愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目1番60号 三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内
		(72) 発明者	河口 貴司 愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目1番60号 三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内
		(74) 代理人	弁理士 若林 忠

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 被覆用組成物及び合成樹脂成形品の表面改質方法

## (57) 【要約】

【目的】 耐摩耗性、耐擦傷性、基材に対する密着性に優れた硬化被膜を形成することの被覆用組成物を提供する。

【構成】 (a) コロイド状シリカ5～80重量%、(b) ビニル基、(メタ) アクリロイルオキシシ基又はグリシドキシ基を有するシラン化合物の加水分解、縮重合反応生成物5～80重量%、(c) 特定の水酸基価を有するアクリル系共重合体1～30重量%および(d) 紫外線感応光開始剤0.1～5重量%からなる被覆用組成物。

1

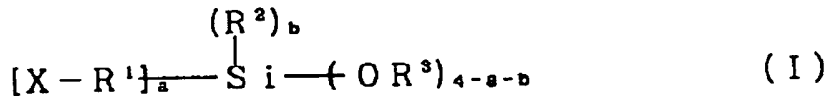
2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 一次粒径が1~200 $\mu$ mのシリカ粒子からなるコロイダルシリカ5~80重量%、\*

\* (b) 下記一般式 (I)

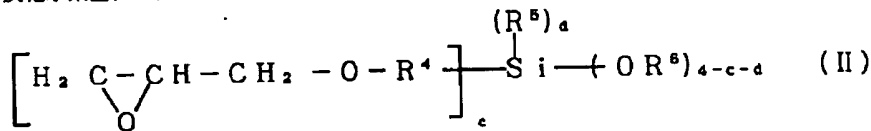
【化1】



(式中、Xは $CH_2=CH-COO-$ 、 $CH_2=C(C H_3)-COO-$ 又は $CH_2=CH-$ 基、 $R^1$ は単結合又は置換もしくは非置換の二価の炭化水素基、 $R^2$ 及び $R^3$ は一価の炭化水素基、aは1~3の整数、bは0~※

※2の整数、a+bは1~3の整数を表わす。)で示される単量体、及び下記一般式 (II)

【化2】



(式中、 $R^4$ は炭素数2~8の二価の炭化水素基、 $R^5$ 及び $R^6$ は一価の炭化水素基、cは1~3の整数、dは0~2の整数、c+dは1~3の整数を表わす。)で示される単量体からなる群より選ばれた一種以上の単量体の加水分解、縮合反応生成物5~80重量%、及び(c)アクリル酸及び/又はメタクリル酸の炭素数1~8のアルキルエステルに由来する構造単位を10~90重量%含み、水酸基価が10~300mgKOH/gのアクリル系共重合体1~30重量%、からなる被覆用組成物。

【請求項2】 請求項1記載の被覆用組成物に(d)紫外線感応性光開始剤0.1~5重量%を添加した組成物を合成樹脂成形品の表面に塗布し、紫外線を照射することによって合成樹脂成形品の表面に架橋硬化被膜を形成することを特徴とする合成樹脂成形品の表面改質方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、耐摩耗性、耐擦傷性硬化被膜を形成し得る被覆用組成物及びそれを用いた耐摩耗性合成樹脂成形品の表面改質方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂等の合成樹脂成形品は、ガラスと比べて軽量で耐衝撃性に優れているばかりでなく、安価で成形加工が容易であるなどの種々の利点を有しており、これらの利点を生かして多くの分野で広く利用されている。例えば、自動車、バス、航空機などのグレージング材料あるいはヘッドランプレズ、コーナーレンズ等のレンズ類、眼鏡及び光学装置用のレンズ類に利用されている。

【0003】しかしながら、これらの合成樹脂成形品は表面硬度が不十分のため、成形品の輸送中、部品の取付時あるいは使用中に他の物体との接触、衝撃、引っかきなどの作用によって表面が損傷を受け、製品歩留が低下

したり、美観が損なわれたりする。

【0004】したがって、これらの合成樹脂成形品の表面硬度を改質することが強く要求されており、従来より表面硬度改良法が数多く提案されている。例えば、アルキルトリアルコキシシランを主成分としたシラン混合物の部分縮合反応物とコロイダルシリカとから成る塗料を成形品表面に塗布し、次いでこれを加熱処理することによって硬化被膜を形成させ耐摩耗性を改良する方法や、1分子中に2個以上の(メタ)アクリロイルオキシ基を有する多官能性アクリレート主成分とした塗料を成形品表面に塗布し、次いで紫外線を照射して硬化被膜を形成させ耐摩耗性を改善する方法などが提案されている。

【0005】前者は耐摩耗性改善効果が大いいため優れた方法であるが、成形品の対して密着性が乏しいためプライマーコート処理が必要となり、コスト高となったり、処理プロセスが複雑になったりする。また、加熱処理に長時間を要するため生産性についても難がある。

【0006】後者は、紫外線硬化法のため硬化時間が数秒から十数秒と極めて短く生産性に優れたプロセスである。また、近年、空気中でも硬化可能な方法も提案されており、経済的にも極めて有用な方法といえる。しかしながら、この後者の紫外線硬化法は前者の熱硬化法と比べて耐摩耗性の水準が低い傾向があり、特に摩耗材が砥粒の場合、明らかに耐摩耗性水準が低いことが知られている。

【0007】そこで、特表昭57-500984号公報には、これら両方法の利点を生かした紫外線硬化可能なシリコン被覆材組成物が開示されている。硬化に紫外線を用いることでシリコン系被覆材の基本的な問題点であった硬化時間が大幅に短縮でき、数秒から数分の短時間での硬化が可能となり、生産性の面での利点が認められる。

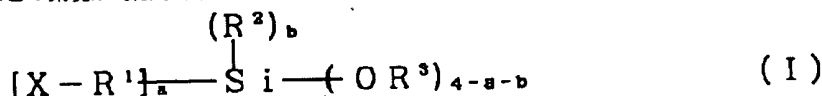
【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記の

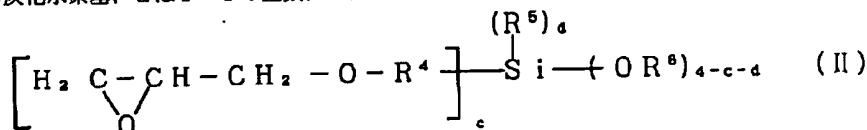
3

被覆材組成物では、硬化被膜の耐摩耗性の向上と成形品表面の対する被膜の密着性の向上とが両立し得ないという問題点があることが判明してきている。すなわち、この組成物は、紫外線硬化可能なアクリル成分とコロイダルシリカ併用シリコン成分とから成っており、アクリル成分が増大すると被膜の密着性は改良されるものの、アクリル成分増大により硬化被膜の耐摩耗性は低下する。特にアクリル成分増大により、砥粒による表面摩耗抵抗の低下が顕著となる傾向が認められる。

【0009】逆に、シリコン成分が増大すると硬化被膜の耐摩耗性は改善されるものの、成形品に対する被膜の密着性が低下するようになり、初期密着性もさることながら、冷熱サイクル試験や高温・高温下での試験、更には耐侯性試験などの環境が苛酷な条件下での試験におい\*



(式中、Xは $CH_2=CH-COO-$ 、 $CH_2=C(C$  ※2の整数、 $a+b$ は1~3の整数を表わす。)で示され  
 $H_3)-COO-$ 又は $CH_2=CH-$ 基、 $R^1$ は単結合 20  
 又は置換もしくは非置換の二価の炭化水素基、 $R^2$ 及び  
 $R^3$ は一価の炭化水素基、 $a$ は1~3の整数、 $b$ は0~※



(式中、 $R^4$ は炭素数2~8の二価の炭化水素基、 $R^5$ 及び $R^6$ は一価の炭化水素基、 $c$ は1~3の整数、 $d$ は0~2の整数、 $c+d$ は1~3の整数を表わす。)で示 30  
 される単量体からなる群より選ばれた一種以上の単量体の加水分解、縮合反応生成物5~80重量%、及び  
 (c)アクリル酸及び/又はメタクリル酸の炭素数1~8のアルキルエステルに由来する構造単位を10~90重量%含み、水酸基価が10~300mgKOH/gのアクリル系共重合体1~30重量%、からなる被覆用組成物である。

【0014】また、もう一つの本発明は、上記被覆用組成物に(d)紫外線感応性光開始剤0.1~5重量%を添加した組成物を合成樹脂成形品の表面に塗布し、紫外線 40  
 を照射することによって合成樹脂成形品の表面に架橋硬化被膜を形成することを特徴とする合成樹脂成形品の表面改質方法である。

【0015】

【作用】本発明で用いられる一次粒径が1~200nmのシリカ粒子からなるコロイダルシリカ(a)成分は、無水ケイ酸の超微粒子をコロイド状溶液としたものである。また分散媒を含有しない粉末状のコロイダルシリカも用いることができる。コロイダルシリカの分散媒としては、水；メタノール、エタノール、イソプロパ 50

4

\*て密着性に問題が生じることになる。

【0010】

【課題を解決するための手段】上述のような問題点に鑑み、本発明者らは硬化被膜の耐摩耗性と成形品に対する密着性の両立について鋭意検討したところ、特定のシリコン成分に特定のアクリル系ポリマーを併用した被覆用組成物を合成樹脂成形品表面に架橋硬化被膜として形成させることにより、上述の問題点を解決できることを見出し本発明を完成するに至った。

【0011】すなわち、本発明は(a)一次粒径が1~200nmのシリカ粒子からなるコロイダルシリカ5~80重量%、(b)下記一般式(I)

【0012】

【化3】

※2の整数、 $a+b$ は1~3の整数を表わす。)で示される単量体、及び下記一般式(II)

【0013】

【化4】

( $R^5$ )<sub>d</sub>

ノール、n-ブタノール、n-プロパノールなどのアルコール類；エチレングリコールなどの多価アルコール類；エチルセロソルブ、ブチルセロソルブなどの多価アルコール誘導体；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジアセトンアルコールなどのケトン類；2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレートなどの単量体類及び一般有機溶剤類があるが、本発明においては特に炭素数が1~4のアルコール類を用いるのが好ましい。

【0016】これらのコロイダルシリカは周知の方法で製造され市販されているものを用いることができる。粒子径は1~200nmのものを使用することが必要であり、特に5~80nmのものが好ましい。粒子径が1nmに満たないものは分散状態の安定性が悪く品質の一定したものを得ることが困難であり、また200nmを超えるものについては被膜の透明性が悪くなり、濁りの大きいものしか得られない。

【0017】コロイダルシリカは、酸性又は塩基性形態で入手可能であるが、本発明においては酸性の形態のものを使用することがより好ましい。

【0018】コロイダルシリカは硬化被膜の耐摩耗性、表面硬度を著しく改善し、特に砥粒を研磨材に用いた摩

耗性試験において優れた効果を発揮する。しかしながら、コロイダルシリカを単独で用いて被膜を形成した場合、成形品表面に対する密着性に極めて劣るため、被膜にクラックが発生したり、被膜が剥離したりするため単独では用いることはできない。コロイダルシリカの配合割合は、被覆用組成物中5~80重量%、好ましくは10~70重量%、より好ましくは20~65重量%である。配合割合が5重量%未満の場合、硬化被膜の耐摩耗性が不十分であり、逆に80重量%を超えて用いた場合、硬化被膜にクラックの発生や密着性の低下が認められるようになる。なお、コロイダルシリカの使用割合とは、シリカ粒子の固形分として換算した値を示すものである。

【0019】本発明においては、前記一般式(I)で表わされる単量体および前記一般式(II)で表わされる単量体からなる群より選ばれた一種以上の単量体の加水分解、縮合反応生成物(b) (以下、シリカ系縮重合体と略称する)を使用する。

【0020】一般式(I)で表わされる単量体としては、例えばβ-アクリロイルオキシエチルトリメトキシシラン、β-アクリロイルオキシエチルトリエトキシシラン、γ-アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、γ-アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、β-アクリロイルオキシエチルメチルジメトキシシラン、β-アクリロイルオキシエチルメチルジエトキシシラン、γ-アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アクリロイルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、β-アクリロイルオキシエチルエチルジメトキシシラン、β-アクリロイルオキシエチルエチルジエトキシシラン、γ-アクリロイルオキシプロピルエチルジメトキシシラン、γ-アクリロイルオキシプロピルエチルジエトキシシラン、β-メタクリロイルオキシエチルトリメトキシシラン、β-メタクリロイルオキシエチルトリエトキシシラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、β-メタクリロイルオキシエチルメチルジメトキシシラン、β-メタクリロイルオキシエチルメチルジエトキシシラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、β-メタクリロイルオキシエチルエチルジメトキシシラン、β-メタクリロイルオキシエチルエチルジメトキシシラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルエチルジメトキシシラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルエチルジメトキシシランなどの(メタ)アクリロイルオキシ官能性シラン；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシランが挙げられる。

【0021】また、一般式(II)で表わされる単量体と

しては、例えばグリシドキシメチルトリメトキシシラン、グリシドキシメチルトリエトキシシラン、β-グリシドキシエチルトリメトキシシラン、β-グリシドキシエチルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、グリシドキシメチル(メチル)ジメトキシシラン、グリシドキシメチル(エチル)ジメトキシシラン、β-グリシドキシエチル(メチル)ジメトキシシラン、β-グリシドキシエチル(メチル)ジメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピル(メチル)ジメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピル(エチル)ジメトキシシランを挙げられる。

【0022】シリカ系縮重合体(b)は、これら単量体の一種以上を水とともに有効量の加水分解触媒、例えば塩酸の存在下、常温から還流温度までの温度で約1~10時間攪拌するなどの常法によって得ることができる。

【0023】シリカ系縮重合体(b)成分の使用割合は、被覆用組成物中5~80重量%、好ましくは10~70重量%、より好ましくは15~65重量%である。使用割合が5重量%未満の場合は、硬化被膜の耐摩耗性が不十分となったり、被膜にクラックの発生や濁りが生じ外観上好な処理品が得られない。逆に80重量%を超える場合には、硬化性が不十分となったり、耐摩耗性の面でも不利となる。

【0024】ここでいうシリカ系縮重合体(b)成分の使用割合とは、加水分解、縮合反応生成物の重量を示すものであり、反応の過程で副生するアルコール、水、その他の揮発成分を含まないものである。

【0025】本発明で用いる(メタ)アクリル酸の炭素数1~8のアルキルエステルに由来する構造単位を10~90重量%含み、水酸基価が10~300mgKOH/gの(メタ)アクリル系共重合体(c)は、(メタ)アクリル酸の炭素数1~8のアルキルエステル及び水酸基を有するα、β-エチレン性不飽和単量体を必須成分として共重合させて得られる共重合体である。

【0026】(メタ)アクリル酸の炭素数1~8のアルキルエステルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル等の単量体を挙げるができる。

【0027】水酸基を有するα、β-エチレン性不飽和単量体としては、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸2-ヒドロキシブチル、メタクリル酸2-ヒドロキシブチル、アクリル酸4-ヒドロキシブチル

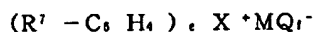
ル、メタクリル酸4-ヒドロキシブチル等の単量体が代表的なものとして挙げることができる。

【0028】また、アクリル系共重合体は前記2種の単量体の他に、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、無水マレイン酸等の不飽和酸類、アクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ステアシル等の(メタ)アクリル酸エステル類、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルピリジン等の芳香族ビニル化合物等の1種もしくは2種以上の単量体を共重合したものであってもよい。

【0029】上記アクリル系共重合体は、所定割合の単量体混合物を溶液重合、懸濁重合、乳化重合、塊状重合などの常法により共重合させて製造することができるが、本発明においては、単量体混合物にキシレン、トルエン、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、メチルエチルケトン、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル等の有機溶媒共存下に重合開始剤、連鎖移動剤を作用させる溶液重合法によって得られるアクリル系共重合体が好ましい。このアクリル系共重合体の分子量としては、重量平均分子量で約1万~約10万のものが好適である。アルキル基の炭素数が1~8の(メタ)アクリル酸のアルキルエステルを単量体混合物中10~90重量%の範囲で用いることが、被覆用組成物の相溶安定性及び硬化被膜の透明性、耐摩耗性の面から必須である。この条件を満たさない場合には、被膜に濁りが生じ、透明性に劣るため実用的な被膜の形成は困難である。

【0030】(メタ)アクリル酸のアルキルエステルと共重合させる成分として、水酸基を有する $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和単量体、例えばメタクリル酸2-ヒドロキシエチルが必須な成分である。この単量体は、得られる共重合体の水酸基価が10~300mgKOH/g、好ましくは20~250mgKOH/gになるような量使用される。水酸基価が10mgKOH/g未満の場合には、硬化被膜の成形品表面に対する密着性が不十分となったり、被膜に濁りが生じ、透明性が低下したりする。逆に300mgKOH/gを超えた場合には、硬化被膜の耐摩耗性が低下するため好ましくない。

【0031】アクリル系共重合体(c)は、コロイダルシリカ(a)及びシリカ系縮重合体(b)と併用して用いることで、硬化被膜の耐摩耗性を低下させることなく、成形品表面に対する被膜の密着性を大幅に改善する\*



(式中、XはI、P及びSから選ばれる原子であり、Mは金属又は半金属、QはCl、F、Br及びIから選択されるハロゲンであり、R'は水素又は炭素数1~12の一価炭化水素基であり、eは2又は3の整数であり、fは4~6の整数である。)で示されるカチオン型開始剤を挙げることができる。一般式(III)で示されるM<sub>i</sub>Q<sub>i</sub><sup>-</sup>は任意の種類イオン種であり、好ましくはSbF<sub>6</sub><sup>-</sup>、AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>及びPF<sub>6</sub><sup>-</sup>から選択される。カチ

\*ことが可能となった。(a)成分及び(b)成分のみから形成される硬化被膜は初期密着性もさることながら、熱水テストや冷熱サイクルテスト後の密着性に関して不十分であり、実用的な被膜の形成は困難である。これに対して(c)成分を併用することで耐久的な密着性も改善されるので(c)成分の併用は必須である。

【0032】アクリル系共重合体(c)の配合割合は、被覆用組成物中1~30重量%であり、好ましくは3~25重量%、特に好ましくは5~20重量%である。使用割合が1重量%未満では密着性が不十分となり、逆に30重量%を超えると耐摩耗性が低下するため好ましくない。

【0033】本発明の被覆用組成物を合成樹脂成形品表面に塗布し、次いで形成された被膜を硬化させる手段としては、被覆用組成物中に次のような硬化触媒、例えば過塩素酸アンモニウム、過塩素酸、塩酸、パラトルエンスルホン酸、酢酸ナトリウム、テトラブトシキチタン、n-ブチルアミンなど周知な化合物を用い、成形品の変形温度(約130℃)以下の温度で20分~5時間焼付けることも可能であるが、本発明の場合、紫外線感受性光開始剤を用いて紫外線を照射して硬化させる手段が生産性、経済性の面から特に好ましい方法である。また、紫外線と同様な効果を有する $\alpha$ 線、 $\beta$ 線及び $\gamma$ 線などの活性エネルギー線を照射して被膜を硬化させてもよい。

【0034】被膜の硬化手段として紫外線を用いる場合、被覆用組成物中に紫外線感受性光開始剤(d)成分を配合するのが、被膜の硬化性及び均一性の面から適当である。(d)成分としては特に限定されるものではなく、本発明の被覆用組成物中に均一に溶解し、開始剤効率が高く、硬化被膜に着色を起こさないものであれば使用することができる。紫外線感受性光開始剤(d)としては、例えばベンゾフェノン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンジル、ジエトキシアセトフェノン、メチルフェニルグリオキシレート、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ベンジルジメチルケタール、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイドなどのラジカル型開始剤や、次の一般式



オン型開始剤の具体例としては、テトラフルオロホウ酸、ヘキサフルオロリン酸、ヘキサフルオロヒ酸及びヘキサフルオロアンチモン酸のジフェニルヨードニウム塩;テトラフルオロホウ酸、ヘキサフルオロリン酸、ヘキサフルオロヒ酸及びヘキサフルオロアンチモン酸のトリフェニルスルホニウム塩などを挙げることができる。

【0035】ラジカル型開始剤とカチオン型開始剤はそれぞれ単独で用いてもよいしあるいは両者を併用して用



いてもよい。また、ラジカル型開始剤とカチオン型開始剤は、同一の型のものを2種以上併用して用いてもかまわない。

【0036】紫外線感応性光開始剤(d)成分の使用割合は、被覆用組成物100重量%中0.1~5重量%である。使用割合が0.1重量%未満においては硬化性が不十分であり、均一な硬化被膜の形成ができなくなったり、逆に5重量%を超えて用いた場合、硬化被膜に着色を生じたりすることがある。

【0037】本発明の被覆用組成物には、必要に応じて有機溶剤、(b)成分以外の単量体、例えば1分子中に1個の(メタ)アクリロイルオキシ基を有する単量体、1分子中に2個以上の(メタ)アクリロイルオキシ基を有する多官能性単量体などの重合性単量体；紫外線吸収剤、酸化防止剤、熱重合防止剤などの安定剤；レベリング剤、消泡剤、増粘剤、沈降防止剤、顔料分散剤、耐電防止剤、防曇剤などの界面活性剤類；酸、アルカリ及び塩類などから選ばれる硬化触媒等を適宜配合して用いてもよい。

【0038】有機溶剤は被覆用組成物の均一溶解性、分散安定性、更には成形品に対する密着性及び被膜の平滑性、均一性などの面から配合して用いられる。有機溶剤は特に限定されるものではなく、上記性能を発揮できるものであればよい。有機溶剤の具体的な例としては、エタノール、1-プロピルアルコール、n-プロピルアルコール、1-ブチルアルコール、n-ブチルアルコールなどのアルコール類、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、ジオキサンなどのエーテル類、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸イソアミルなどのエステル類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブなどの多価アルコール誘導体などが挙げられる。これらの有機溶剤は1種を単独で用いてもよいし、また2種以上を併用してもよい。

【0039】なお、耐候性改善の目的で紫外線吸収剤もしくはヒンダードアミン系光安定剤の使用、または両者の併用が好ましい。これらを使用することにより、得られた被膜の耐候性、例えば暴露による被膜の耐黄変性、光沢及び透明性の保持、耐クラッキング性あるいは合成樹脂成形品基材に対する密着性の保持などが更に改良される。

【0040】本発明において使用される紫外線吸収剤は特に限定されるものではなく、被覆用組成物中に均一に溶解し、かつその耐候性が良好なものであれば使用することが可能であるが、この点からベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、サリチル酸フェニル系、安息香酸フェニル系、シアノアクリレート系化合物から誘導されたもので、その最大吸収波長が240~380nmの範囲である紫外線吸収剤が好ましい。特に合成樹脂成形品がポリカーボネート樹脂の場合、成形品表面の劣化防止、

例えば耐黄変性改良等について紫外線吸収剤の配合は特に好ましい。

【0041】本発明の被覆用組成物を、例えば合成樹脂成形品表面などに塗布する方法としては、刷毛塗り、流し塗り、スプレー塗布、回転塗布あるいは浸漬塗布などの方法が採用されるが、被覆用組成物の塗布作業性、被膜の平滑性、均一性、被膜の基材に対する密着性などの面から浸漬塗布法が好ましく、成形品の形状に対する適用性の面からはスプレー塗布法が特に好ましい。

【0042】被覆用組成物の塗布量としては、硬化被膜の膜厚が1~30 $\mu$ m、好ましくは3~10 $\mu$ mの範囲に塗布するのがよい。膜厚が1 $\mu$ m未満の場合は十分な表面硬度、耐摩耗性、耐擦傷性が得られず、30 $\mu$ mを超える場合は、基材との密着性が低下したり、被膜にクラックが発生しやすくなったりする。

【0043】合成樹脂成形品表面に塗布された被膜を硬化させる手段としては、 $\alpha$ 、 $\beta$ 及び $\gamma$ 線の活性エネルギー線を照射する方法も適用できるが、本発明の被覆用組成物を硬化させる手段としては紫外線を用いることが好ましい。紫外線発生光源としては実用的、経済性の面から紫外線ランプが用いられ、具体的には、低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、キセノンランプ、メタルハライドランプなどが挙げられる。紫外線照射の露光雰囲気としては、窒素、炭酸ガス、アルゴンガスなどの不活性ガスを用いてもよいし、通常の空気雰囲気中であってもかまわない。また、合成樹脂成形品表面に塗布された被膜を紫外線で硬化させる前に、被膜の密着性向上等を目的として赤外線あるいは熱風乾燥炉を用いて、20℃~120℃の温度範囲で1分~60分間の熱処理を行ってもさしつかえない。

【0044】本発明において、耐摩耗性、耐擦傷性に優れた合成樹脂成形品の製造に用いられる合成樹脂成形品としては熱可塑性、熱硬化性樹脂を問わず、各種合成樹脂成形品、例えばポリメチルメタクリレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアリルジグリコールカーボネート樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリロニトリル-スチレン共重合樹脂、ABS樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアクリレート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリメタクリルイミド樹脂などから製造されるシート状成形品、フィルム状成形品、ロッド状成形品ならびに各種射出成形品などが挙げられる。これらの成形品のなかでもポリメチルメタクリレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリメタクリルイミド樹脂などから製造される成形品は、光学的性質、耐熱性、耐衝撃性などの特性を活かして使用される場合が多く、かつ耐摩耗性、耐擦傷性、耐久性、耐候性改良への要求も強いので、これらの成形品は本発明に使用される合成樹脂成形品としては特に好ましいものである。

【0045】

【実施例】本発明について以下の実施例で更に詳細に説

明する。なお、実施例中の評価は次のような方法で行った。また、実施例中の「部」、「%」は重量基準である。

### 1. 耐摩耗性、耐擦傷性

#### (1) スチールウール擦傷試験

#000 スチールウール（日本スチールウール（株）製品、ボンスター-Rを25φ円形パッドに装着し、往復式摩耗試験機台上に保持された試料表面にこのパッドを置いて荷重1000g下で100回往復擦傷した。この試料を中性洗剤を用いて洗浄し、ヘーズメーターを用いて曇価を測定した。耐擦傷性は（擦傷後の曇価-擦傷前の曇価）で示される。

#### (2) テーパー摩耗試験

ASTMD・1044に準拠して行った。摩耗輪CS-10F、荷重500g、摩耗回数300サイクルの条件で、スチールウール擦傷試験と同様に曇価で示される。

### 2. 密着性

試料表面にカミソリで縦、横それぞれ11本の1.5mm間隔で成形品基材に達する傷を入れ、100個のます目をつくり、セロハンテープ（幅25mm、ニチバン社製）をます目に対して圧着させて上方に急激にはずす。密着性の評価は以下のようにして行った。

【0046】○…同一ヵ所について3回テストしたところ、全く剥離が認められない。

【0047】△…同一ヵ所について3回テストしたところ、50個未満のます目の剥離が認められた。

【0048】×…同一ヵ所について3回テストしたところ、50～100個のます目の剥離が認められた。

### 3. 外観

#### (1) 透明性

\*ヘーズメーターを用いて曇価を示す。

#### (2) クラック

目視で観察し、以下の判定基準とした。

【0049】○…クラックの発生なし、

△…若干クラックの発生あり、

×…無数のクラックの発生あり、

#### 4. 熱水性テスト

80℃の熱水に2時間浸漬し、次いで熱水から取出した後、室温で1時間放置後、2項に準拠して密着性について評価した。

#### 5. 耐候性テスト

Q. U. V（Qパネル社のUVテスター）を用い、紫外線照射4時間（雰囲気温度65℃）-凝結4時間（雰囲気温度45℃）を1サイクルとして、1000時間加速暴露試験を行った。暴露終了サンプルについて被膜のクラックを目視にて観察し、密着性については2項に準拠して評価した。

【0050】アクリル系共重合体（1）～（5）の調製  
攪拌機及び冷却器付の反応容器を窒素置換しながらトルエン150g、酢酸n-ブチル50gを仕込み、80℃に昇温後、表1に示す単量体混合物300gとアゾビスイソブチロニトリル6g及びn-ドデシルメルカプタン1.5gを約2時間かけて滴下し攪拌反応させた。さらにアゾビスイソブチロニトリル1.5gを加え、90℃に昇温し5時間攪拌反応させ、反応完了直前にメチルエチルケトン100gを加え、反応を終了した。得られた共重合体は不揮発分50%で、重量平均分子量が1.2万～3万であった。

【0051】

\*30 【表1】

アクリル共重合体		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
単量体	メタクリル酸メチル	45	60		6	60
	メタクリル酸n-ブチル	105	120		30	120
	メタクリル酸2-エチルヘキシル	12	15	15		20
	アクリル酸n-ブチル	15	30		6	37
	スチレン		75	210		
	メタクリル酸2-ヒドロキシエチル	120		72	255	60
	メタクリル酸	3		3	3	3
水酸基価 (mgKOH/g)		174	0	105	368	88
酸価 (mgKOH/g)		8	0	8	8	8

#### 実施例1

攪拌機、冷却管付114ツロフラスコ反応容器に、γ-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン（商品名A-174、日本ユニカー製）124gを仕込み、これを攪拌しながら、0.001N塩酸水溶液27gを

投入し、次にイソプロパノール分散コロイダルシリカ（SiO<sub>2</sub>：濃度30重量%、商品名IPA-ST、日産化学製）515gを徐々に投入し、最後にアクリル系共重合体（1）を51.5g（不揮発分25.75g）を投入した。

13

【0052】この混合物を常温で1時間攪拌した後、反応系を減圧状態にし、45～50℃で揮発分を留出させた。留出開始から約30分経過後、反応系の粘度が増大し始めた時点で留出を終了した。反応系から留出した揮発分の重量は300gであった。次いで反応系の温度を昇温し、残留揮発分を還流しながら80℃で2時間攪拌しながら反応させた。得られた反応物は淡かつ色状の粘稠な透明液体であった。

【0053】この反応物を1昼夜室温で放置し熟成した後、これを100g計量し、光重合開始剤メチルフェニルグリオキシレート0.5gとベンゾフェノン0.5g、有機溶剤イソブタノール160g、酢酸n-ブチル40g、エチルセロソルブ40gを加え、攪拌し透明な被覆用組成物を調製した。

【0054】この被覆用組成物を用いてメタクリル樹脂射出成形板3mm厚、100×100mm（商品名アクリベット-VH001色調クリアー、三菱レイヨン（株）製）にスプレー塗布し、被膜を形成させた後、室温雰囲気中で20分間放置し溶剤を蒸発させた。次いでこれを空気雰囲気中において高圧水銀灯（アイグラフイック（株）製）を用い1500mJ/cm<sup>2</sup>（波長320～380nmの紫外線積算エネルギー量）の紫外線を照射し、硬化膜厚8μmの耐摩耗性メタクリル樹脂板を得た。

#### 実施例2

アクリル系共重合体（5）を用いた以外は実施例1に準拠して耐摩耗性メタクリル樹脂板を得た。このときの硬化膜厚は7μmであった。

#### 実施例3

実施例1で用いた反応容器に、ビニルトリメトキシシラン（商品名A-171、日本ユニカー製）124gを仕込み、これを攪拌しながら、0.001N塩酸水溶液45gを投入し、次にイソプロパノール分散コロイダルシリカ515gを徐々に投入し、最後にアクリル系共重合体（1）51.5gを仕込んだ。この混合物を常温で5時間攪拌した後、1昼夜放置して熟成させた。

【0055】次にこの熟成液が入っている反応系を減圧状態にし、約40℃で揮発分を留出させた。留出開始から約30分経過後、反応系の粘度が増大し始めた時点で留出を終了した。反応系から留出した揮発分の重量は320gであった。次いで反応系の温度を昇温し、残留揮

γ-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン	124g
0.001N塩酸水溶液	27g
イソプロパノール分散コロイダルシリカ	434g
アクリル系共重合体（1）	100g

上記の仕込み組成で実施例1に準じて反応させ、かつ色状透明粘稠液体を得た。これを用いて実施例1と同様な被覆用組成物を調製した。実施例1に準じて処理し硬化膜厚8μmの耐摩耗性メタクリル樹脂板を得た。

#### 実施例7

実施例1の反応物100gに、メチルフェニルグリオキ

14

\* 発分を還流しながら、80℃で2時間攪拌し反応させた。得られた反応物は淡かつ色状粘稠な透明液体であった。この反応物を用いて、実施例1に準じて被覆用組成物を調製した。実施例1のセッティング条件を80℃で10分間、紫外線照射量2000mJ/cm<sup>2</sup>に変更した以外は実施例1に準じて処理し、硬化膜厚7μmの耐摩耗性メタクリル樹脂板を得た。

#### 実施例4

実施例1で用いた反応容器に、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（商品名A-187、日本ユニカー製）118gを仕込み、これを攪拌しながら蒸留水27gを投入し、次いでイソプロパノール分散コロイダルシリカ500gを徐々に投入し、最後にアクリル系共重合体（1）を60gを投入した。この混合物を常温で1時間攪拌した後、反応系の温度を昇温し、揮発分を還流させながら5時間反応させた。得られた反応液はややピンク状に着色した粘稠透明液体であった。この反応液を一夜熟成した後、光開始剤として、ヘキサフルオロヒ酸ジフェニルヨードニウム2gを添加し被覆用組成物を調製した。この被覆用組成物を用い、実施例1の基材に浸漬塗布した後、室温で30分間放置し、次いで空気雰囲気中で1500mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射し、硬化膜厚5μmの耐摩耗性メタクリル樹脂板を得た。

#### 実施例5

実施例1で用いた反応容器に、γ-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン80gとγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン60gを仕込み、これを攪拌しながら0.001N塩酸水溶液31.1gを投入し、次いでイソプロパノール分散コロイダルシリカ500gを徐々に投入し、最後に表1のアクリル共重合体Iを60g投入した。この混合物を実施例4に準じて反応させ、得られた反応物に光開始剤ベンゾインプロピルエーテル1gとヘキサフルオロヒ酸ジフェニルヨードニウム1gを添加し被覆用組成物を調製した。この被覆用組成物を用い実施例4に準じて処理し、硬化膜厚5.5μmの耐摩耗性メタクリル樹脂板を得た。

#### 実施例6

実施例1の仕込み組成を以下の通りに変更した。

【0056】

シレート0.5g、ベンゾフェノン0.5g加え、紫外線吸収剤として2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン3.4gと、イソブタノール160g、酢酸n-ブチル40g、エチルセロソルブ40gを加え攪拌し被覆用組成物を調製した。

【0057】次にこの被覆用組成物を用いてポリカーボ

ネート樹脂射出成形板3mm厚、100×100mm（商品名レキサンLS-2 色調クリヤー、ゼネラルエレクトリック製）にスプレー塗布し、被膜を形成させた後、乾燥機中80℃で10分間セッティングした。次いでこれを空気雰囲気中で高圧水銀灯を用い、2500mj/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射し、硬化膜厚7μmの耐摩耗性ポリカーボネート樹脂板を得た。

#### 実施例8

実施例1の仕込み組成で、この混合物を常温下で1時間攪拌した。次いで反応系の温度を昇温し、揮発分を還流させながら3時間攪拌した後、1夜熟成して反応生成物を調製した。この反応生成物にベンゾインイソプロピルエーテル1.2g、ベンゾフェノン1.8gを加え被覆用組成物を調製した。これを用いて実施例4の紫外線\*

比較例1…アクリル共重合体(2)

比較例2… ” (3)

比較例3… ” (4)

得られた反応物を用い実施例1に準じて被覆用組成物を調製し、実施例1と同様な条件で処理し耐摩耗性メタクリル樹脂板を得た。処理品の膜厚は7~8μmであった。

#### 比較例4

実施例1の反応容器に、γ-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン124gと0.001N規定塩酸水溶液27g及びイソプロパノール分散コロイダルシリカ515gを仕込み、常温で1時間攪拌後、更に揮発分を還流させながら4時間攪拌した。得られた反応物は淡桃色状低粘度透明液体であった。この反応物を用い実施例8に準じて被覆用組成物を調製と処理を行い硬化膜厚5μmの耐摩耗性メタクリル樹脂板を得た。

#### 比較例5

実施例1の反応容器にγ-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン248gと0.001N規定塩酸水溶液54gを仕込み、更にアクリル系共重合体(1)を103gを添加し、常温で20時間攪拌後、1夜室温下で放置した。次にこの反応液100gにメチルフェニルグリオキシレート0.7gとベンゾフェノン0.7g、イソプロピルアルコール50gを添加し、被覆用組成物を調製した。この被覆用組成物を用い実施例8に準じて処理を行い膜厚6μmの耐摩耗性メタクリル樹脂板を得た。

#### 比較例6

攪拌機、冷却管付114ツロフラスコ反応容器に、γ-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン（商品名A-174、日本ユニカー製）124gを仕込み、これを攪拌しながら、0.001N塩酸水溶液27gを投入し、次にイソプロパノール分散コロイダルシリカ（SiO<sub>2</sub>：濃度30重量%、商品名IPA-ST、日産

\*照射料を2000mj/cm<sup>2</sup>に変更した以外は実施例4に準じて処理し、硬化膜厚6μmの耐摩耗性メタクリル樹脂板を得た。

#### 実施例9

実施例1の仕込み組成で、この混合物を常温下で20時間攪拌した後、室温で1週間放置し熟成させた。この熟成液を用いて実施例8に準じて被覆用組成物の調製と処理を行い硬化膜厚6μmの耐摩耗性メタクリル樹脂板を得た。

#### 比較例1~3

アクリル系共重合体を変更した以外は実施例1に準じて反応液を調製した。用いたアクリル系共重合体と得られた反応液の外観は以下の通りである。

【0058】

濁りのある低粘度液体

濁りのある比較的高粘度液体

透明かつ色状ワックス状態

化学（株）製）515gを徐々に投入し、最後に1,6-ヘキサジオールジアクリレート51.5gを投入した。

【0059】この混合物を常温で1時間攪拌した後、反応系を減圧状態にし、45~50℃で揮発分を留出させた。留出開始から約30分経過後、反応系の粘度が増大し始めた時点で留出を終了した。反応系から留出した揮発分の重量は300gであった。次いで反応系の温度を昇温し、残留揮発分を還流しながら80℃で2時間攪拌しながら反応させた。得られた反応物は淡黄色状粘透明液体であった。

【0060】この反応物を1昼夜室温で放置し熟成した後、これを100g計量し、光重合開始剤メチルフェニルグリオキシレート0.5gとベンゾフェノン0.5g、有機溶剤イソブタノール160g、酢酸n-ブチル40g、エチルセロソルブ40gを加え、攪拌し透明な被覆用組成物を調製した。

【0061】この被覆用組成物を用いてメタクリル樹脂射出成形板3mm厚、100×100mm（商品名アクリベット-VH001色調クリヤー、三菱レイヨン（株）製）にスプレー塗布し、被膜を形成させた後、室温雰囲気中で20分間放置し溶剤を蒸発させた。次いでこれを空気雰囲気中において高圧水銀灯（アイグラフィック（株）製）を用い1500mg/cm<sup>2</sup>（波長320~380nmの紫外線積算エネルギー量）の紫外線を照射し、硬化膜厚8μmの耐摩耗性メタクリル樹脂射出成形板を得た。

【0062】以上の実施例および比較例で得られた結果を表2に示した。

【0063】

【表2】

項目 実施例	耐摩耗性、耐擦傷性		密着 性	外観		密着 性	耐候性	
	テーバー 摩耗	スチール ウール擦傷		透明性	クラック		密着性	クラック
実施例 1	5.1	0.2	○	0.5	○	○	○	○
" 2	6.2	0.4	○	0.5	○	○	○	○
" 3	7.0	1.0	○	0.7	○	○	○	○
" 4	5.5	0.5	○	0.6	○	○	○	○
" 5	6.0	0.8	○	0.7	○	○	○	○
" 6	6.8	0.7	○	0.6	○	○	○	○
" 7	6.3	0.5	○	0.7	○	○	○	○
" 8	5.4	0.3	○	0.5	○	○	○	○
" 9	5.2	0.4	○	0.5	○	○	○	○
比較例 1	7.5	1.1	×	5.5	○	×	×	○
" 2	10.0	3.2	○	11.0	○	○	○	△
" 3	12.0	4.0	○	0.6	○	○	○	○
" 4	5.0	0.2	×	0.8	○	×	×	×
" 5	20.0	10.0	○	0.8	○	△	△	○
" 6	4.8	0.2	×	0.6	△	×	×	×

【0064】

【発明の効果】本発明の被覆用組成物を用いて得られた耐摩耗性合成樹脂成形品は、耐摩耗性、耐擦傷性に優れているばかりでなく、基材に対する密着性についても優

れるものであり、耐久性、耐候性の要求の強い自動車関連部品、特に前照灯用レンズカバーやテールランプあるいはサイドランプなどの用途に特に有用である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	弁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 133/08	P F Y	7921-4 J		
143/04	P G L	7921-4 J		
163/00	P J D	8416-4 J		
183/06	P M U	8319-4 J		
G 0 2 B 1/10	Z	7820-2 K		

(72)発明者 竹本 修

愛知県名古屋市中区砂田橋四丁目1番60号  
三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内